Über Diphenylbutandion-2,3. Zugleich ein Beitrag zur Osazontheorie

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL ZELLER

aus Liestal

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.

1945

Über Diphenylbutandion-2,3. Zugleich ein Beitrag zur Osazontheorie

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL ZELLER

aus Liestal

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.

1945

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 24. Oktober 1944.

Prof. Dr. *Ed. Handschin*
Dekan.

Herrn *Paul Zeller* wurde von der philosophisch naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 24. Okt. 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24. Okt. 1944 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Diphenylbutandion-2, 3.
Zugleich ein Beitrag zur Osazontheorie.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVIII
Fasciculus Quartus, 1945.

Synthesen in der 1,4-Diphenyl-butan-Reihe II.
Über Dibenzyl-glyoxal (1,4-Diphenyl-butan-2,3-dion).

In einer früheren Studie[1]) haben *P. Ruggli* und *B. Hegedüs* versucht, das 1,4-Diphenyl-butan-2,3-dion oder Dibenzyl glyoxal (II) darzustellen, dessen Eigenschaften und Umsetzungen in verschiedener Hinsicht Interesse verdienen. Durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf das Cyanhydrin des Phenyl-acetaldehyds gelangte man zu einer Vorstufe des gesuchten Diketons, nämlich zum entsprechenden Acyloin oder Diphenyl-acetoin der Formel I. Diese Darstellung konnte neuerdings verbessert und das Acyloin (I) durch eine Reihe von Derivaten[2]) charakterisiert werden. Das farblose Acyloin (Smp. 59°) erweist sich übrigens als langsam autoxydabel (Zerfliessen, Benzaldehyd-Geruch), was auf eine Enolform (III) hindeutet.

Die Oxydation des Acyloins (I) zum Diketon (II), die bei der analogen Gruppe Benzoin-Benzil so leicht durchzuführen ist, traf im vorliegenden Fall auf erhebliche Schwierigkeiten. Zahlreiche Oxydationsversuche mit verschiedenen Mitteln ergaben hier neben Harzen kleine Mengen neuer definierter Körper, in denen aber nicht das gesuchte α-Diketon (II) vorlag. Erst im Verlaufe der vorliegenden Arbeit konnten wir feststellen, dass das Diketon selber gegen Oxydationsmittel recht empfindlich ist. So bewährte sich nach vielen Versuchen nur eine kurzdauernde Oxydation mit berechneten Mengen Kupfer(II)-acetat in heisser 60-proz. Essigsäure. Dieses Mittel kann wohl allgemein zur Oxydation empfindlicher Acyloine empfohlen werden, zumal bereits von *P. Karrer* und Mitarbeitern[3]) sowie von *R. Weidenhagen*[4]) günstige Erfahrungen vorliegen.

So entsteht fast quantitativ das Dibenzyl-glyoxal (II), das als α-Diketon hellgelbe Krystalle bildet. Es geht mit Phenylhydrazin bereits in der Kälte in das Osazon über, das auch aus Diphenyl-acetoin (I) durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin-acetat erhältlich ist. Das Diketon (II) gibt mit o-Phenylendiamin ein normales Chinoxa-

[1]) Helv. **25**, 1285 (1942).

[2]) Die Phenyl-hydrazin-Derivate werden in der nächsten Mitteilung behandelt.

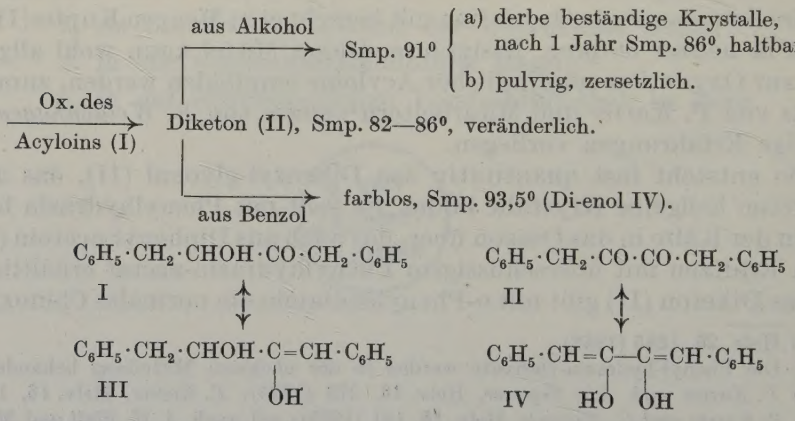
[3]) *P. Karrer* und *A. v. Segesser*, Helv. **18**, 273 (1935); *P. Karrer*, Helv. **16**, 181 (1933); *P. Karrer* und *C. Musante*, Helv. **16**, 181 (1933); vgl. auch *A. H. Blatt* und Mitarbeiter, Am. Soc. **58**, 1897 (1936).

[4]) B. **70**, 570 (1937), ammoniakalische Lösung; Z. Zuckerind. **87**, 711 (1937); C. **1938**, I. 2184, neutrale Lösung.

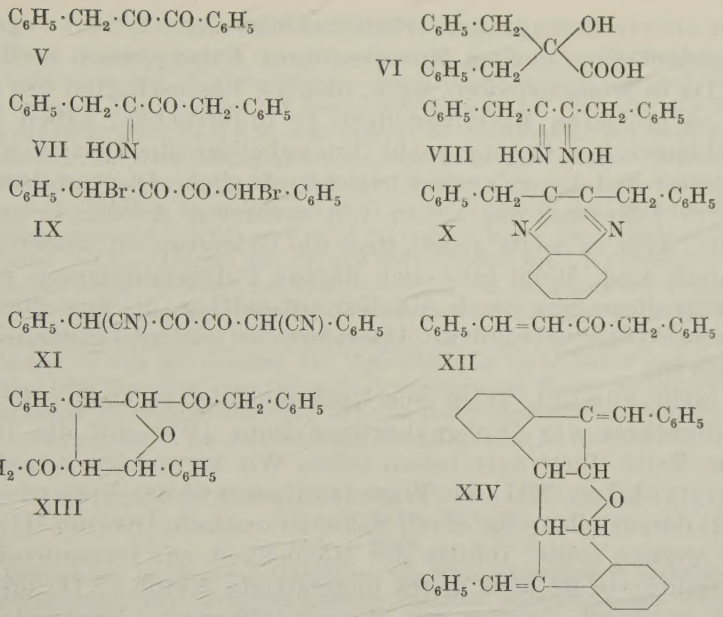
lin (X), mit Hydroxylamin ein Dioxim (VIII) sowie ein Monoxim (VII); letzteres lässt sich durch Salzsäure wieder zum Diketon (II) spalten.

Eine gewisse Schwierigkeit besteht in der völligen Reinigung des Dibenzyl-glyoxals (II). Das unscharf bei 86° (meist 82—86°) schmelzende Rohprodukt kann durch Ausspritzen aus Alkohol in blassgelben Nädelchen vom Smp. 91° erhalten werden. Wenn letztere nach dem Schmelzen wieder erstarren, zeigen sie den vorher genannten unscharfen Schmelzpunkt. Das 91°-Präparat zeigt auch in geschlossenen Gefässen die Neigung, im Laufe einiger Wochen zu zerfliessen, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Diese schon beim Diphenylacetoin (I) beobachtete Erscheinung tritt beim Diketon (II) rascher und intensiver auf und beruht offenbar auf einer Oxydation der Enol- oder Di-enol-Form (IV). Die gleiche Autoxydation zeigt bekanntlich auch das um ein Kettenglied kürzere Benzyl-phenyl-glyoxal (V)[1]; sie tritt, wie wir gelegentlich beobachteten, sogar beim einfachen Desoxybenzoin ein, das bei langem Aufbewahren Benzoesäure bildet.

Aus Präparaten von Dibenzyl-glyoxal, die bereits zu zerfliessen begannen, liessen sich durch Umlösen aus Benzol lange farblose Nadeln vom scharfen maximalen Smp. 93,5° gewinnen, in denen vermutlich das Di-enol (IV) vorliegt. Dieses färbt sich bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt gelb und schmilzt nach Erstarren unscharf und tiefer, was auf ein Keto-enol-Gleichgewicht schliessen lässt. Eine Enoltitration mit Brom wurde bisher bei einem Produkt vom scharfen Smp. 86° durchgeführt. Sie gab 47 % Di-enol (IV) oder 94 % Mono-enol, von denen wir die erstere Form mit ihrem vollkommen konjugierten System für energetisch bevorzugt halten. Die bisher beobachteten Formen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt; alle geben mit Eisen(III)-chlorid bordeauxrote Färbungen.



[1]) *E. P. Kohler* und *R. P. Barnes*, Am. Soc. **56**, 211 (1934). Desmotrope Formen: *Ch. Dufraisse* und *H. Moureu*, Bl. [4] **41**, 1613 (1912); A. ch. [10] **14**, 303 (1930). Vgl. auch *E. P. Kohler* und *N. Weiner*, Am. Soc. **56**, 434 (1934).



Ähnliche Desmotropieverhältnisse sind von mehreren Forschern in andern Reihen untersucht worden[1]). In unserem Falle (II, IV) zeigt sich die Enolisierung auch in der Darstellbarkeit eines Dinatriumsalzes, aus dem sich mit Essigsäure vorübergehend das farblose Di-enol (IV) isolieren lässt, das beim Umkrystallisieren wieder in die gelbe Form, d. h. offenbar in ein Gleichgewicht von desmotropen Formen übergeht[2]).

Die Oxydation des Diketons (II) kann in verschiedener Weise verlaufen. Die Oxydation an der Luft liefert Benzaldehyd (bzw. Benzoesäure) und daneben Oxalsäure; diese Produkte können nur aus der Di-enolform (IV) entstehen. Die Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd spaltet die Kette in der Mitte und liefert vorwiegend Phenylessigsäure.

Gegen Säuren ist das Dibenzyl-glyoxal (II) beständig. Gegen Alkalien ist es sehr empfindlich und erleidet leicht eine Benzilsäureumlagerung, die hier zur Dibenzyl-glykolsäure (VI) führt. Diese Reaktion verläuft mit verdünnter Natronlauge schon in der Kälte, mit Sodalösung erst in der Wärme. Die Bromierung führt zu einem Dibrom-diketon (IX), das vermutlich aus Racemat und Mesoform besteht, da es schwierig ist, den scharfen Smp. 123° zu erreichen. Der Körper ist stabil, also wahrscheinlich nicht enolisiert, während ein

[1]) Vgl. die zitierten Arbeiten von *E. P. Kohler* sowie die theoretische Behandlung durch *Arndt* und *Martius*, A. **499**, 228 (1932).

[2]) Bei den Enolen wäre prinzipiell noch eine cis, trans-Isomerie möglich, die Einfluss auf die Farbe haben kann.

unter andern Bedingungen erhaltenes Monobromderivat wegen Enolisierbarkeit nach einigen Monaten unter Autoxydation zerfliesst.

Da es wünschenswert wäre, manche Eigenschaften des Diketons (II) an grösseren Materialmengen zu untersuchen, haben wir nach ergiebigeren Synthesen gesucht. Ein naheliegendes Derivat ist das aus Oxalester und Benzylcyanid leicht zugängliche Di-cyan-derivat (XI) unseres Diketons, das schon von mehreren Autoren[1]) untersucht wurde. Aber es zeigte sich[2]), dass die Cyangruppen ausserordentlich resistent sind. Wohl lässt sich daraus Pulvinsäurelacton gewinnen, doch ist dieses nur durch Alkalien aufspaltbar, die das offenbar entstehende Dibenzyl-glyoxal (II) sofort zu Dibenzyl-glykolsäure (VI) umlagern.

Mehr Aussicht schien eine Reaktionsfolge zu bieten, die sich aus der Synthese des Diphenyl-propan-dions (V)[3]) auf die Diphenyl-butan-Reihe übertragen lassen sollte. Wir versuchten, aus dem Benzyl-styryl-keton (XII) mit Wasserstoffperoxyd das Epoxyd (Äthylenoxyd) darzustellen, das durch Säure zu unserem Diketon (II) isomerisiert werden sollte. Infolge der Möglichkeit zur fortlaufenden Konjugationskette ist aber dieses ungesättigte Keton (XII) offenbar so stark enolisiert, dass es mit Wasserstoffperoxyd anormal, nämlich dimolekular reagiert. Es entsteht ein Diphenyl-diphenacetyl-tetrahydro-furan (XIII), das bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff-Eisessig unter Abspaltung von zwei Mol Wasser in einen neuen Körper ohne Ketoneigenschaften übergeht, dem wir die Struktur eines Dibenzal-di-indano-tetrahydro-furans (XIV) zuschreiben. Von den beiden letztgenannten Formeln sind übrigens drei Stellungsisomere möglich, über die eine Entscheidung noch aussteht, doch ist die Indanbildung durch analoge Beispiele[4]) gestützt.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-acetoin (I).

Die frühere Vorschrift[5]) wurde in einigen Punkten verbessert und in grösseren Ansätzen durchgeführt. Aus 92 g Phenylacetaldehyd-hydrogensulfit wurden durch Umsatz mit Kaliumcyanidlösung unter guter Kühlung (womöglich bei -10^0) 80% Ausbeute an schneeweissem krystallisiertem Phenylacetaldehyd-cyanhydrin erhalten. Dieses wurde in Portionen von 32 g mit Benzylmagnesiumchloridlösung umgesetzt und 50—60% d. Th. an destilliertem Diphenyl-acetoin erhalten, wobei die Fraktion vom Sdp. 200—214^0 bei 13 mm aufgefangen wurde. Die Hauptmenge geht bei diesem Druck bei 212—214^0 über; sie erstarrt beim Reiben und Kühlen auf 0^0 vollständig. Der früher bei 52^0 gefundene Schmelzpunkt konnte bei unseren grösseren Ansätzen auf 59—60^0 gesteigert werden; farblose Prismen aus Petroläther. Die Substanz ist einige Wochen haltbar und beginnt dann zu zerfliessen. Genauere Angaben über unsere verbesserte Arbeitsweise finden sich in der Diss. *P. Zeller*, Basel 1944.

[1]) Vor allem von *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 294 (1895).
[2]) Versuche mit *K. Doebel*.
[3]) *E. P. Kohler* und *R. P. Barnes*, Am. Soc. **56**, 212, 434 (1934).
[4]) *E. P. Kohler* und *R. P. Barnes*, Am. Soc. **56**, 434 (1934).
[5]) *P. Ruggli* und *B. Hegedüs*, Helv. **25**, 1292, 1293 (1942).

Dibenzyl-glyoxal (II).

10 g rohes Diphenyl-acetoin (I) werden in einem 500 cm^3-Rundkolben mit 5 cm^3 Methanol befeuchtet, mit 15 g gepulvertem Kupfer(II)-acetat und 250 cm^3 70-proz. Essigsäure versetzt. Man erwärmt auf einem *Babo*-Trichter am Steigrohr zum Sieden, wobei alles in Lösung geht. Nach 5 Minuten beginnt die Ausscheidung von rotem Kupfer-(I)-oxyd, während die blaue Lösung grün wird. Man kocht noch weitere 2 Minuten und entfernt dann die Flamme; wegen des heftigen Stossens muss man hierbei häufig umschwenken. Beim Erkalten krystallisieren oft 5 cm lange Nadeln des Diketons, die sich aber vom beigemischten Kupfer(I)-oxyd nicht gut trennen lassen. Man versetzt daher mit 250 cm^3 Wasser und schüttelt mit 200, 150 und 100 cm^3 Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen werden durch Schütteln mit $NaHCO_3$-Lösung von Essigsäure befreit und nach Trocknen über Na_2SO_4 auf dem Wasserbad abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbes, angenehm riechendes Öl, das beim Reiben in wenigen Minuten vollständig erstarrt und zunächst zwischen 70 und 80° schmilzt. Die Verbindung ist leicht löslich und kann aus wenig Alkohol oder Methanol, eventuell unter Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden; zur Analyse diente ein Produkt vom Smp. 91°. Das Rohprodukt gibt aus Benzol farblose Nädelchen vom Smp. 93,5°. Die verschiedenen Übergänge sind im theoretischen Teil zusammengestellt.

3,527 mg Subst. gaben 10,387 mg CO_2 und 1,885 mg H_2O
$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,60 H 5,88%
Gef. „ 80,36 „ 5,98%

Ein Versuch, die beschriebene Oxydation mit Ammoniumnitrat in siedendem Eisessig[1]) durchzuführen, ergab zwar eine lebhafte Reaktion, doch liessen sich neben Ausgangsmaterialien nur geringe Mengen Diketon nachweisen. Weitere Versuche mit Chromtrioxyd, Selendioxyd, Kupfersulfat-Pyridin usw. gaben bescheidene Ausbeuten an Krystallen oder gelbem Öl, in dem vermutlich geringe Mengen des Diketons zu finden wären; Salpetersäure wirkt vorwiegend nitrierend, daneben entstand ein stickstoffreier Neutralkörper vom Smp. 185°. Die Oxydation mit Aluminium-isopropylat in Cyclohexanon nach *Oppenauer* gab ein farbloses Öl; daneben waren 10% des Acetoins zum Glykol reduziert worden.

Enoltitration: 0,1042 bzw. 0,1150 g reines Diketon vom scharfen Smp. 86° wurden in stark gekühltem Alkohol mit frischer 0,5-n. Bromlösung bis zur gelbbraunen Färbung versetzt und sofort mit β-Naphtol entfärbt, Gesamtdauer etwa 15 Sekunden. Nach Erwärmen mit Kaliumjodid wurde zur Rücktitration des Jods 7,95 bzw. 8,85 cm^3 0,1-n. Thiosulfatlösung verbraucht, entsprechend einem Enolgehalt von 45,8 bzw. 47%.

Dinatriumsalz der Di-enolform (IV): Eine Lösung von 0,1 g Natrium in 1 g absolutem Alkohol wird gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von 0,5 g Diketon (II) in 1 g absolutem Alkohol versetzt, worauf man 0,3 g absoluten Äther zusetzt. Das Alkoholat löst sich zunächst; bald scheiden sich kanariengelbe Nädelchen aus, die abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen werden. Sie sind nicht lange haltbar.

Oxydationen des Dibenzyl-glyoxals (II).

a) Das Diketon riecht beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit nach Benzaldehyd, der sich auch als $NaHSO_3$-Verbindung abtrennen und als Phenylhydrazon isolieren liess. Das Keton zerfliesst nach einigen Wochen, während an der Wand Benzoesäure auskrystallisiert. Ausserdem ist Oxalsäure nachweisbar.

b) 4 g Diketon (II) wurden in 10 cm^3 Methanol mit 0,6 g Perhydrol versetzt, worauf man unter Kühlung 2 cm^3 10-proz. Natronlauge zutropfte. Die Lösung färbte sich zunächst tiefgelb, wurde nach einigen Sekunden farblos und beim Stehen wieder hellgelb. Beim Ansäuern entstand ein weisser Niederschlag, der nach Ausäthern und der üblichen Aufarbeitung aus Phenylessigsäure (Mischprobe) bestand. Daneben wurde etwas Benzoesäure gefunden.

[1]) *B. Klein*, Am. Soc. **63**, 1474 (1941).

c) Ein Versuch, durch Kondensation der Methylengruppen mit Nitroso-dimethylanilin und nachfolgende Zerlegung mit Säure zum Diphenyl-tetraketon zu gelangen, ergab ein rotbraunes, teilweise erstarrendes Öl, das nach seinen Eigenschaften ein Polyketon enthalten könnte, aber nicht rein gewonnen wurde.

Verhalten des Dibenzyl-glyoxals (II) gegen Alkalien („Benzilsäureumlagerung").

Verdünnte Natronlauge löst das Diketon (II) bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe (Natriumsalz des Di-enols), die beim Stehen verschwindet. Beim Ansäuern der entfärbten Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach Ausäthern und der üblichen Aufarbeitung als Dibenzyl-glykolsäure (VI) identifiziert wird. Verwendet man kalte 1-proz. Natronlauge zu diesem Versuch, so erfordert die Umwandlung einige Tage. Erhitzt man das Diketon eine Stunde mit 10-proz. Sodalösung bis fast zum Kochen, so ist die Umlagerung in einer Stunde beendet. Wurde hingegen die alkoholische Lösung des Diketons mit 10-proz. Sodalösung bei Zimmertemperatur versetzt, so bleibt die gelbe Farbe bestehen; auch nach mehrtägigem Schütteln lässt sich durch Ansäuern das Diketon zurückgewinnen.

Derivate des Dibenzyl-glyoxals (II).

Chinoxalin (X). Eine Lösung des Diketons (II) in Alkohol wird zu einer warmen alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin gegeben und noch ein paar Minuten erwärmt. Bei Zugabe von Wasser fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach Umlösen aus Alkohol weisse Blättchen vom scharfen Smp. 118° bildet.

4,490 mg Subst. gaben 0,381 cm³ N_2 (17°, 732 mm)

$C_{22}H_{18}N_2$ Ber. N 9,03 Gef. N 8,86%

Monoxim (VII). 1 g Diketon (II) wird in wenig Methanol gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,3 g Hydroxylamin-hydrochlorid (1 Mol) versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen unter Rückfluss krystallisiert das hellgelbe Oxim vom Rohschmelzpunkt 143—147°. Der Rückstand wird mit Wasser gefällt und die Gesamtmenge aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt liegt scharf bei 146,5—147°.

5,271 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N_2 (24°, 738 mm)

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,53 Gef. N 5,72%

Kocht man das Oxim eine Stunde mit konz. Salzsäure, so entsteht ein braunes Produkt, das nach Absaugen und Umkrystallisieren aus Methanol den Smp. 86° zeigt; die Mischprobe mit Dibenzyl-glyoxal zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dioxim (VIII). Eine Lösung von 1,5 g Diketon in 7,5 g Methanol wird mit 1,2 g Hydroxylamin-hydrochlorid in ganz wenig Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Nach Erkalten wird filtriert und der Rest mit Wasser ausgespritzt. Das Dioxim schmilzt nach Umlösen aus Eisessig scharf bei 193°.

5,613 mg Subst. gaben 0,498 cm³ N_2 (15,5°, 739 mm)

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,44 Gef. N 10,21%

Dibrom-diketon (IX). 0,8 g Diketon (II) werden in 30 cm³ Chloroform gelöst und nach Zugabe von 1,5 g Brom (6 statt 4 Atomen) stehen gelassen, wobei nach 10 Minuten eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung einsetzt. Man lässt über Nacht verdunsten und trocknet den halbfesten Rückstand auf Ton. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man einen hellgelben Nadelfilz vom unscharfen Smp. 123°. Die Substanz gibt keine Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid.

6,432 mg Subst. gaben 6,061 mg AgBr

$C_{16}H_{12}O_2Br_2$ Ber. Br 40,04 Gef. 40,10%

Die Bromierung wurde auch in Benzol, gekühltem Alkohol oder kaltem Eisessig ausgeführt; letzterer ist neben Chloroform am ehesten geeignet.

Ein Beitrag zur Osazon-Theorie (Diphenyl-butan-Reihe III).

Die Entstehung der Osazone aus Zuckern erfolgt nach *E. Fischer*[1]) bekanntlich in drei Stufen: 1. Die Carbonylgruppe bildet ein Phenylhydrazon, 2. die benachbarte sekundäre Alkoholgruppe wird durch eine zweite Molekel Phenylhydrazin zu Carbonyl dehydriert, wobei das Phenylhydrazin reduktiv zu Anilin und Ammoniak gespalten wird, und 3. die neue Carbonylgruppe reagiert mit einer dritten Molekel Phenylhydrazin zum Osazon. In ähnlicher Weise hat man seither auch den Übergang von Acyloinen in die Osazone der entsprechenden 1,2-Diketone aufgefasst.

Gegen die zweite Stufe der genannten Reaktionsfolge lassen sich Bedenken anführen[2]), da hier eine wenig plausible dehydrierende (oxydierende) Wirkung des Phenylhydrazins angenommen wird, obwohl Phenylhydrazin nicht einmal Titantrichlorid zu oxydieren vermag und nach seinen Reaktionen in die Klasse der Reduktionsmittel gehört. Noch mehr müsste dieser Einwand für die Entstehung der Osazone mit p-Nitro-phenylhydrazin gelten; wenn dieses reduziert wird, sollte keine Spaltung der Hydrazingruppe, sondern eine Reduktion der Nitrogruppe eintreten. Und doch hat *E. Hyde*[3]) bei der Darstellung des Nitro-osazons p-Nitranilin gefunden. Sehr gross ist allerdings die Beweiskraft nicht, weil noch andere ungeklärte Spaltstücke entstehen und die übliche Form der Osazonreaktionen mit 45—60 % Ausbeute keine glatte Reaktion ist.

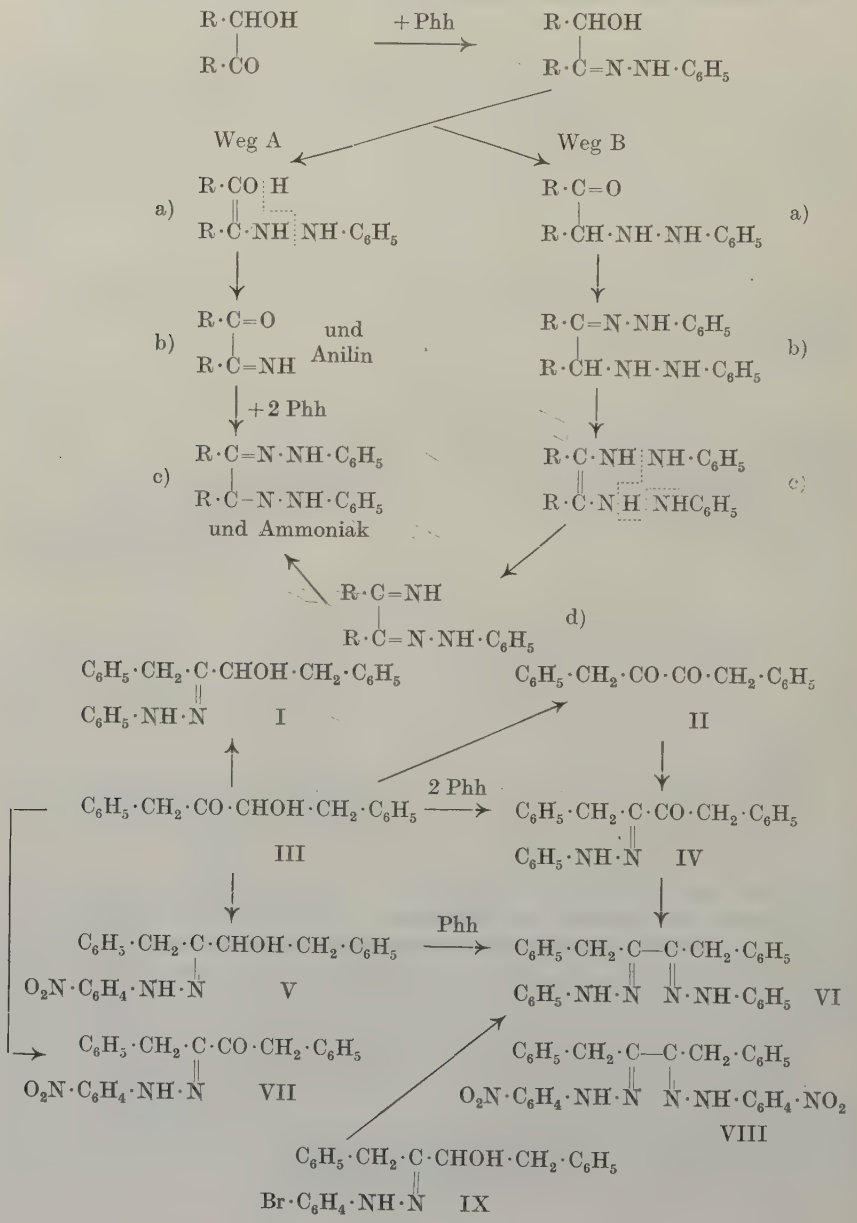
In einer aufschlussreichen Studie über die Theorie der Osazonbildung hat vor wenigen Jahren *Fr. Weygand*[4]) anlässlich seiner Untersuchungen über N-Glykoside beim Behandeln derselben mit Phenylhydrazin eine 95-proz. Ausbeute an Glykosazon, also eine viel glattere Reaktion, beschrieben und eine neue plausible Theorie aufgestellt, die sich ohne weiteres auf gewöhnliche Zucker übertragen lässt. Danach tritt an die Stelle der oben diskutierten „zweiten Stufe" eine Wasserstoffverschiebung (die bei den N-Glykosiden „*Amadori*-Umlagerung" genannt wird) zu einem En-amin-ol bzw. Hydrazino-enol, das infolge Oxydo-reduktion eine interne Anilinabspaltung erleidet.

[1]) B. **17**, 579 (1884); **20**, 821 (1887).

[2]) *E. Knecht* und *E. Thompson*, Soc. **125**, 222 (1924); *B. Glassmann* und *Rochwarger-Walbe*, B. **61**, 1444 (1928); *Fr. Weygand*, B. **73**, 1284 ff. (1940).

[3]) B. **32**, 1816 (1899). [4]) B. **73**, 1284 (1940).

Das Anilin stammt also aus gebundenem Phenylhydrazin und ist nicht durch Reduktion von freiem Phenylhydrazin entstanden. Das entstehende Monoimid des Ketoaldehyds (Osons) — in unserem Falle des 1,2-Diketons — liefert dann durch Umsatz mit zwei Mol Phenylhydrazin das Osazon neben Ammoniak, womit auch das zweite Nebenprodukt erklärt ist.



Im einzelnen werden zwei Reaktionswege (A und B) zur Diskussion gestellt, die bei Übertragung auf das von uns untersuchte Diphenyl-acetoin (III) die folgenden Formeln ergeben (R = —CH_2 · C_6H_5).

Weygand begründet für Zucker den Weg B, während wir uns bei Acyloinen für den Weg A entscheiden möchten. Eine experimentelle Entscheidung lässt sich in unserem Falle, d. h. beim Diphenyl-acetoin (III) durch das Vorkommen einer symmetrischen Reaktionsstufe beim Weg B erzielen; es ist das En-diamin oder Di-hydrazo-äthylen Bc.

Wir fanden nun, dass das Nitro-phenylhydrazon des Acyloins (V) bei Einwirkung von Phenylhydrazin-acetat in das gewöhnliche Phenyl-osazon des Diketons (VI) übergeht. Unter denselben Bedingungen verwandelt sich das p-Brom-phenylhydrazon des Acyloins (IX) ebenfalls in das gewöhnliche Phenylosazon (VI). Selbst wenn die innere Wasserstoffverschiebung (Oxydo-reduktion) durch Substituenten nicht beeinflusst würde, so müsste nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit und bisherigen Erfahrungen[1]) neben gewöhnlichem Osazon auch noch ein einseitig nitro- bzw. bromsubstituiertes Osazon entstehen. Gerade die Unterschiede der beiden Substituenten Nitro und Brom müssten verhindern, dass aus beiden Mono-derivaten über die Stufe Bc in beiden Fällen gewöhnliches Osazon entsteht. Es wären wenigstens teilweise einseitig substituierte Osazone zu erwarten, was mit dem Experiment nicht in Einklang steht. Die stabilisierende Wirkung, welche nach Beobachtung unseres Laboratoriums p-Nitrogruppen auf Hydrazogruppen ausüben, sollten im gemischten En-diamin (Bc mit einer p-Nitro-gruppe) die Nitro-hydrazino-gruppe eher beständig machen, d. h. sie vor reduktivem Zerfall schützen[2]). Auch aus diesem Grunde bevorzugen wir den Weg A (Aa bis Ac).

Die von uns dargestellten Substanzen nebst ihren Umwandlungen sind in den obigen Formeln sowie im experimentellen Teil beschrieben und bedürfen keiner Erklärung. Wir glauben, dass eine vergleichende Untersuchung von aliphatischen, aromatischen und gemischten Acyloinen noch weitere Erkenntnisse zu der Frage bringen wird, ob nur ein Reaktionsweg oder mehrere Wege zu den Osazonen führen.

Experimenteller Teil.

a) **Umsetzungen des Diphenyl-acetoins** (III).

Phenylhydrazon des Diphenyl-acetoins (I).

2 g Acyloin (III) werden mit 0,9 g Phenylhydrazin (1 Mol) in 5 cm³ Alkohol drei Minuten lang gekocht und nach Erkalten mit Wasser versetzt. Das hellgelbe Öl krystallisiert beim Stehen und Reiben in einer Ausbeute von 2,4 g oder 90% d. Th. Nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden farblose Krystalle vom Smp.

[1]) Über solche Verdrängungsreaktionen vergleiche *C. Votoček* und *R. Vondráček*, B. **37**, 3848 (1904); C. **1932**, I. 2457; dass die Verhältnisse nicht einfach sind, geht auch aus der Arbeit von *E. E.* und *E. G. V. Percival*, Soc. **1941**, 750, hervor.

[2]) Nähere Diskussion in der Diss. *P. Zeller*, Basel 1945.

Curriculum vitae.

Ich, Paul Hermann Zeller, von Liestal (Baselland), wurde am 7. April 1918 in Pratteln geboren als Sohn des Architekten Hermann Zeller und seiner Gattin Lina, geb. Buser († 1918).

Ich besuchte die Primar- und Sekundarschulen in Allschwil und trat im Frühjahr 1933 in das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel ein, wo ich im Frühling 1938 die Maturitätsprüfung bestand. Darauf immatrikulierte ich mich an der Universität Basel mit Chemie als Hauptfach.

Zuerst arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter und später unter Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und bestand im Frühling 1941 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Wintersemester 1941 an war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli mit organischen Arbeiten beschäftigt und legte im Juni 1942 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter seiner Leitung die vorliegende Arbeit, die ich im Sommer 1944 abschloss. Seit Oktober 1943 war ich Assistent an der Anstalt für Organische Chemie.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: E. Berger, P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, E. C. Mason, E. Miescher, H. Mohler, W. Muschg, H. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, A. von Salis, G. Senn, W. Vischer, M. Wehrli, L. Zehnder. Allen diesen Herren möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für die vielen Belehrungen sowie für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, die ich als Assistent in erhöhtem Masse geniessen durfte, und für das mir stets erwiesene Wohlwollen danken.